



Document Summary



New
Search



Help

[Preview Claims](#)

[Preview Full Text](#)

[Preview Full Image](#)

Email Link: 

Document ID: JP 2002-047151 A2

Title: HAIRDYE COMPOSITION

Assignee: KAO CORP

Inventor: MIYABE SO

US Class:

Int'l Class: A61K 7/13 A

Issue Date: 02/12/2002

Filing Date: 07/31/2000

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hairdye composition having high hair-dyeing and perfume- retention performances, and capable of providing gloss and smooth feeling to the hair.

SOLUTION: This hairdye composition contains (A) a perfume compound having 21.5 Clog P value, (B) a silicone compound and (C) a cationic direct dye represented by formulas (1), (2), (3) or (4) (wherein, R1 to R4, and R9 to R12 are each a lower alkyl group or the like; Z, Z1 and Z2 are each a nitrogen atom or a methine group; Q/ Q', Q" and Q''' are each a cationic heterocyclic group; T and L are each a substituted phenyl group or the like; and X- is an anion).

(C)2002,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47151

(P2002-47151A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

A 6 1 K 7/13

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

テーマコード(参考)

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-230896 (P2000-230896)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 宮部 創

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外4名)

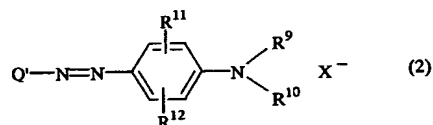
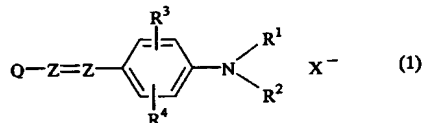
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染毛剤組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) $C \log P$ 値が1.5を超える香料化合物、
(B) シリコン化合物及び (C) カチオン性直接染料
(1)、(2)、(3) 又は (4) を含有する染毛剤組成物。

【化1】



Z、Z₁ 及び Z₂ は窒素原子又はメチン基を示し、Q、Q'、Q'' 及び Q''' はカチオン性複素環基を示し、T 及び L は置換フェニル基等を示し、X⁻ はアニオンを示す。]

【効果】 高い染毛性能と残香性を有し、更に毛髪に光沢となめらかな感触を付与できる。

[R¹ ~ R⁴ 及び R⁹ ~ R¹² は低級アルキル基等を示し、

【特許請求の範囲】

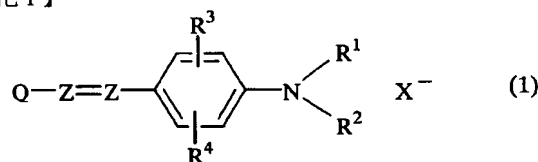
【請求項1】 次の成分(A)、(B)及び(C)を含有する染毛剤組成物。

(A) ClogP値が1.5を超える香料化合物

(B) シリコン化合物

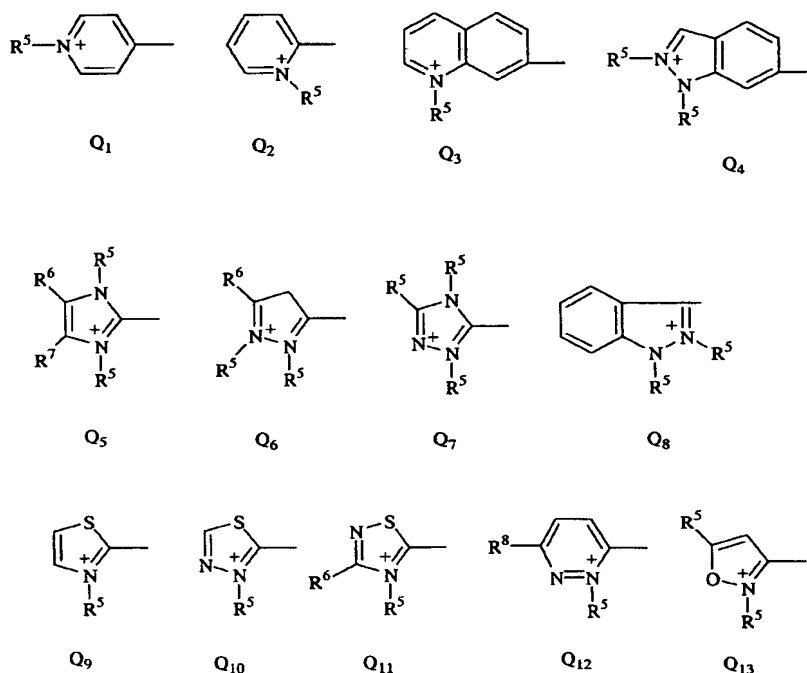
(C) 次の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表されるカチオン性直接染料

【化1】



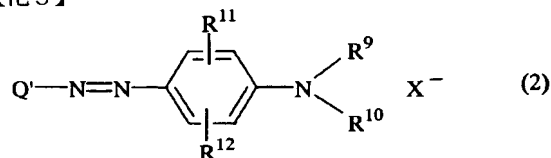
〔式中、Zは、窒素原子又はメチン基を示し、R¹及びR²は、独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシエチル基、シアノエチル基、アミノエチル基若しくは4-アミノフェニル基を示し、又は式中のベンゼン環に結合することにより隣接する窒素原子及びベンゼン環の炭素原子と共に、炭素数1～4のアルキル基が置換してもよく、当該窒素原子以外の異項原子として窒素原子若しくは酸素原子を有してもよい含窒素複素環を形成し、R³及びR⁴は、独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はアセチルオキシ基を示し、Qは、次のQ₁～Q₁₃：

【化2】



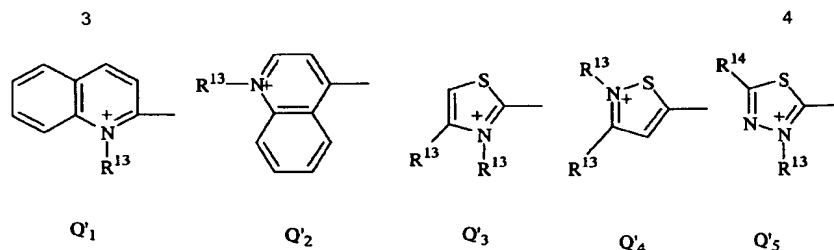
〔式中、R⁵は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシエチル基を示し、R⁶及びR⁷は、独立に水素原子又はR⁵と同一の基を示し、R⁸は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。〕から選ばれる基を示し、X⁻は、アニオンを示す。ただし、Zがメチン基であり、QがQ₁又はQ₂であり、R³がアルコキシ基以外の基であるとき、R¹とR²は同時に水素原子とはならない。〕

【化3】



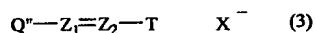
〔式中、R⁹は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を、R¹⁰は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノエチル基、アミノエチル基若しくは4-アミノフェニル基を示し、又はR⁹とR¹⁰が共同して隣接する窒素原子と共に炭素数1～4のアルキル基が置換してもよく、当該窒素原子以外の異項原子として窒素原子若しくは酸素原子を有してもよい含窒素複素環を形成し、R¹¹及びR¹²は、独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はシアノ基を示し、Q'は、次のQ'₁～Q'₅：

【化4】



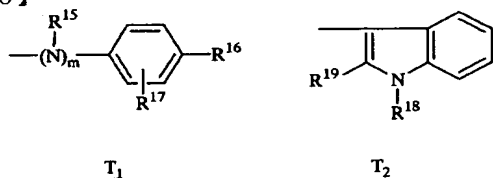
(式中、R¹³ は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、R¹⁴ はアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、又は R¹³ と同一の基を示す。) から選ばれる基を示し、X⁻ は、アニオンを示す。]

【化 5】

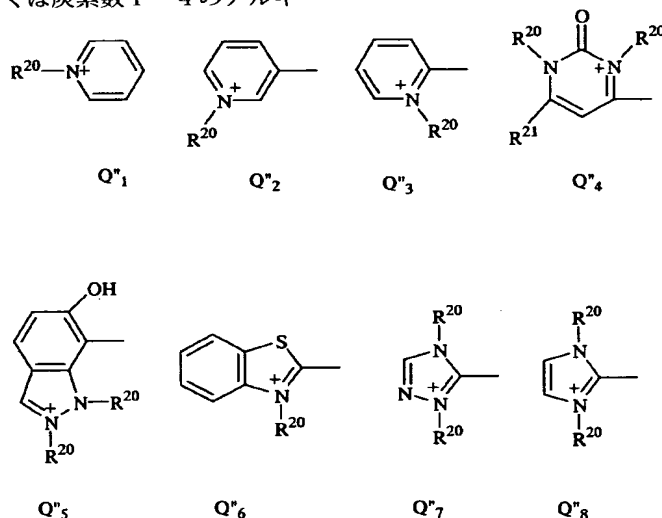


[式中、Z₁ 及び Z₂ は、独立に窒素原子又はメチン基を示し、T は、次の T₁ 及び T₂

【化 6】



(式中、R¹⁵ は水素原子若しくは炭素数 1～4 のアルキ



(式中、R²⁰ は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、R²¹ は水素原子又は R²⁰ と同一の基を示す。) から選ばれる基を示し、X⁻ は、アニオンを示す。ただし、Q['] が Q[']₇ であるとき、Z₁ と Z₂ は同時に窒素原子とはならない。]

ル基を示し、又は式中のベンゼン環に結合することにより隣接する窒素原子及びベンゼン環の炭素原子と共に、炭素数 1～4 のアルキル基が置換してもよく、当該窒素原子以外に異項原子として窒素原子又は酸素原子を有してもよい含窒素複素環を形成し、R¹⁶ は水素原子、ハロゲン原子、アミノ基又は炭素数 1～4 のアルコキシ基を示し、R¹⁷ は水素原子又はハロゲン原子を示し、R¹⁸ 及び R¹⁹ は、独立に水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、m は 0 又は 1 を示す。ただし、R¹⁶ がアミノ基であるときは、m は 0 であり、Z₁ 及び Z₂ は同時にメチン基を示す。) から選ばれる基を示し、Q['] は、T が T₁ であり、m が 0 であり、Z₁ が窒素原子であるときは次の Q[']₁～Q[']₈、それ以外の場合は次の Q[']₁～

Q[']₇ :

【化 7】

【化 8】

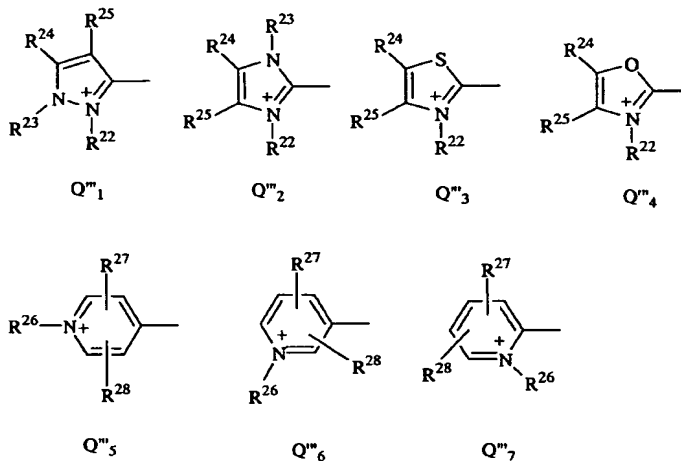


[式中、Q['] は、次の Q[']₁～Q[']₇ :

【化 9】

5

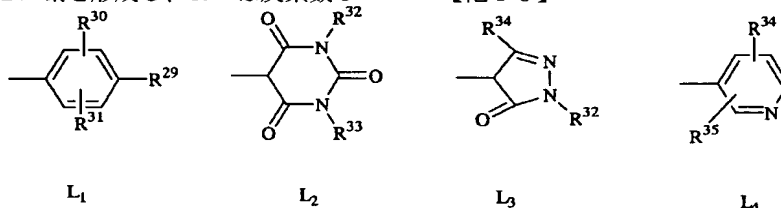
6



(式中、 R^{22} は炭素数 1～4 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基又はメチルフェニル基を示し、 R^{23} は炭素数 1～4 のアルキル基又はフェニル基を示し、 R^{24} は水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基若しくはフェニル基を、 R^{25} は炭素数 1～4 のアルキル基若しくはフェニル基を示し、又は R^{24} と R^{25} が共同して隣接する炭素原子と共に、置換基として炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基若しくはニトロ基を有してもよいベンゼン環を形成し、 R^{26} は炭素数 1

～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基又は O^- を示し、 R^{27} 及び R^{28} は、独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1～4 のアルキル基又は炭素数 1～4 のアルコキシ基を示す。ただし、 Q''_1 、 Q''_5 、 Q''_6 及び Q''_7 では、 R^{24} は、水素原子以外を示し、 Q''_3 では、 R^{22} がアルキル基を示すとき、 R^{24} は、炭素数 1～4 のアルキル基又はフェニル基を示す。) から選ばれる基を示し、 L は、次の $L_1 \sim L_4$

【化 10】



(式中、 R^{29} は水素原子、ヒドロキシ基若しくは基 $NR^{36}R^{37}$ (R^{36} 及び R^{37} は、独立に水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、ヒドロキシエチル基又はフェニル基を示す) を、 R^{30} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、基 $NR^{38}R^{39}$ (R^{38} 及び R^{39} は、独立に水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、ヒドロキシエチル基又はフェニル基を示す) 若しくはアセトアミノ基を、 R^{31} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基若しくは炭素数 1～4 のアルコキシ基を示し、又は R^{30} と R^{36} が共同して隣接する炭素原子と共に、若しくは R^{30} と R^{31} が共同して隣接する炭素原子と共に、異項原子として窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよい 5～6 員環を形成し、 R^{32} 及び R^{33} は、独立に水素原子、フェニル基又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 R^{34} 及び R^{35} は、独立に水素原子、アミノ基、フェニル基又は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。) から選ばれる基を示し、 X^- は、アニオンを示し、 n は、 R^{26} が O^- である場合は 0 を、それ以外の場合は 1 を示す。ただし、 R^{29} が $NR^{36}R^{37}$ であるときは、 Q''_2 の $R^{22} \sim R^{25}$ の少なくとも 1 つはアルキル基以外であり、 Q''_5 及び Q''_7 の R^{27} 及び R^{28} が同時に

水素原子とはならない。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い染毛性能と残香性を両立させた染毛剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】染毛剤の分野において、直接染料は半永久的染毛剤や永久的染毛剤に使用されている。半永久的染毛剤においては主着色剤として、永久的染毛剤においては酸化染料による色調を変化させるための補助的な着色剤として使用されている。そして、染毛効果として、より強い着色で、毛髪を均一に染色し、染毛後に毛髪が晒される、光、汗、シャンプーによる洗浄などに対する耐性のあるもので望まれている。

【0003】また、香りは、パーソナルケア製品にとって非常に重要な要素であり、製品に嗅覚的な魅力を付与し、その価値を高める役割を担っている。また、石けん、シャンプー等では入浴後の肌や洗髪後の髪に香りを残すものが好まれる傾向にある。それゆえ、肌や毛髪に香りを付与し、しかも長時間の持続性を有する製品が望まれており、このような効果を高めるべく研究が続けられている。

【0004】染毛剤においても、半永久的な染色を行う場合には、染毛剤を毛髪に適用後、場合によっては毛髪をすすぎ、さらに場合によってはシャンプーで洗浄し、次いでシャンプーをすすいで乾燥させる方法が取られているが、何れの場合においても、毛髪に香りを付与し、しかも長時間の持続性を持たせることの重要性は高まってきた。また、永久的な染色を行う場合には、通常アルカリ性条件下での酸化反応を毛髪内で行うため蛋白質の変質臭などの不快臭が、染毛後も残る等の問題がある。従って、このような不快臭をマスキングするとともに快い香りを毛髪に付与し、しかも長時間の持続性を持たせることはとても重要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、染毛剤の分野において、高い染毛性能を持たせることと、毛髪に香りを付与し、しかも長時間の持続性を持たせることを両立させるための研究例は少ない。残香性の高い染毛剤の例としては、PCT公開特許WO9841185号の請求項8に、(A)界面活性剤及び(B)芳香環、ピラン環又はフラン環と、カルボニル基、エーテル結合、カルボキシシル基又は非芳香族性不飽和結合とを有する構造を有し、かつClogP値が1.5以下の香料物質を0.00025～1重量%含有することを特徴とする染毛剤組成物が開示されている。しかし、WO9841158号公報は、ClogP値が1.5を超える値の香料物質については残香性を高めることについて何ら示唆を与えるものではなく、従って、毛髪に残る香調としては限られたものとなっていた。

【0006】本発明の目的は、高い染毛性能と残香性を両立させた染毛剤組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、特定の香料化合物、シリコン化合物、及び、特定のカチオン性直接染料とを組み合わせることにより、毛髪を強く均一に染色でき、しかも光、汗、シャンプーによる洗浄などに

対する耐性のある高い染毛性能を有し、更に毛髪に光沢となめらかな感触を付与し、かつ、毛髪に快い香りを付与し、毛髪に残したい香調の選択の自由度も大きくすることができ、蛋白質の変性臭のような不快臭をマスキングすることもでき、その香りを長時間持続させることもできる染毛剤組成物が得られることを見出した。

【0008】本発明は、次の成分(A)、(B)及び(C)を含有する染毛剤組成物を提供するものである。

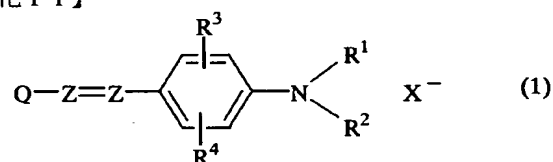
(A) ClogP値が1.5を超える香料化合物

(B) シリコン化合物

(C) 次の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表されるカチオン性直接染料

【0009】

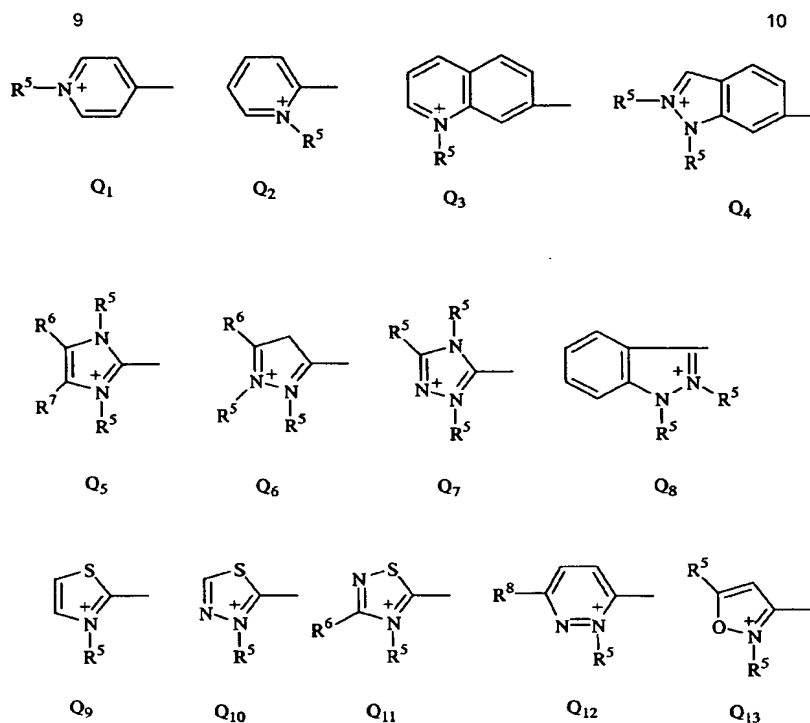
【化11】



【0010】〔式中、Zは、窒素原子又はメチン基を示し、R¹及びR²は、独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシエチル基、シアノエチル基、アミノエチル基若しくは4-アミノフェニル基を示し、又は式中のベンゼン環に結合することにより隣接する窒素原子及びベンゼン環の炭素原子と共に、炭素数1～4のアルキル基が置換してもよく、当該窒素原子以外の異項原子として窒素原子若しくは酸素原子を有してもよい含窒素複素環を形成し、R³及びR⁴は、独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はアセチルオキシ基を示し、Qは、次のQ₁～Q₁₃：

【0011】

【化12】

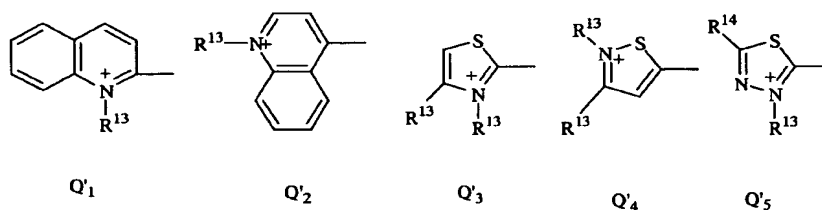
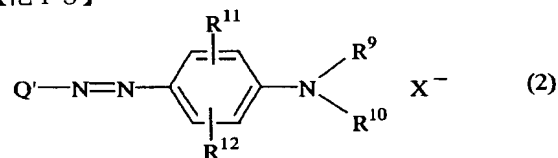


20

【0012】（式中、R⁵は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシエチル基を示し、R⁶及びR⁷は、独立に、水素原子又はR⁵と同一の基を示し、R⁸は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。）から選ばれる基を示し、X[•]は、アニオンを示す。ただし、Zがメチン基であり、QがQ₁又はQ₂であり、R³がアルコキシ基以外の基であるとき、R¹とR²は同時に水素原子とはならない。]

【0013】

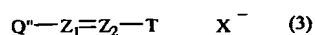
【化13】



【0016】（式中、R¹³は炭素数1～4のアルキル基を示し、R¹⁴はアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、又はR¹³と同一の基を示す。）から選ばれる基を示し、X[•]は、アニオンを示す。]

【0017】

【化15】



【0018】（式中、Z₁及びZ₂は、独立に窒素原子又

【0014】〔式中、R⁹は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を、R¹⁰は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノエチル基、アミノエチル基若しくは4-アミノフェニル基を示し、又はR⁹とR¹⁰が共同して隣接する窒素原子と共に炭素数1～4のアルキル基が置換してもよく、当該窒素原子以外の異項原子として窒素原子若しくは酸素原子を有してもよい含窒素複素環を形成し、R¹¹及びR¹²は、独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はシアノ基を示し、Q'は、次のQ'₁～Q'₅〕

【0015】

【化14】

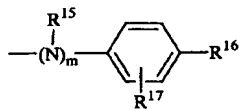
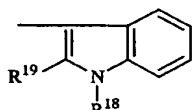
はメチン基を示し、Tは、次のT₁及びT₂

【0019】

【化16】

11

12

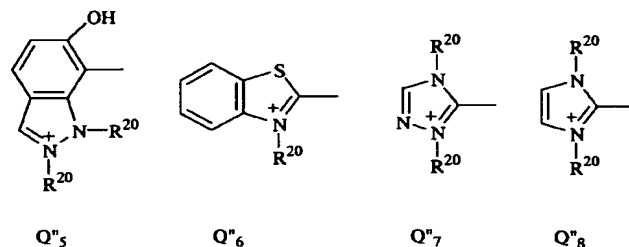
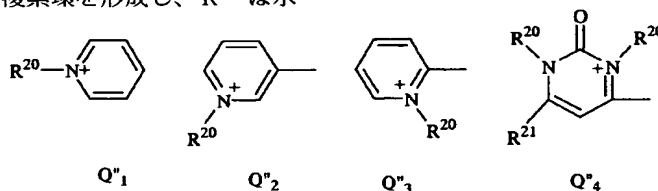
T₁T₂

【0020】（式中、R¹⁵は水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を示し、又は式中のベンゼン環に結合することにより隣接する窒素原子及びベンゼン環の炭素原子と共に、炭素数1～4のアルキル基が置換してもよく、当該窒素原子以外に異項原子として窒素原子又は酸素原子を有してもよい含窒素複素環を形成し、R¹⁶は水

素原子、ハロゲン原子、アミノ基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示し、R¹⁷は水素原子又はハロゲン原子を示し、R¹⁸及びR¹⁹は、独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、mは0又は1を示す。ただし、R¹⁶がアミノ基であるときは、mは0であり、Z₁及びZ₂は同時にメチン基を示す。）から選ばれる基を示し、Q¹は、TがT₁であり、mが0であり、Z₁が窒素原子であるときは次のQ¹～Q⁸、それ以外の場合は次のQ¹～Q⁷：

【0021】

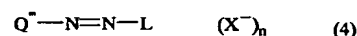
【化17】



【0022】（式中、R²⁰は炭素数1～4のアルキル基を示し、R²¹は水素原子又はR²⁰と同一の基を示す。）から選ばれる基を示し、X⁻は、アニオンを示す。ただし、Q¹がQ⁷であるとき、Z₁とZ₂は同時に窒素原子とはならない。）

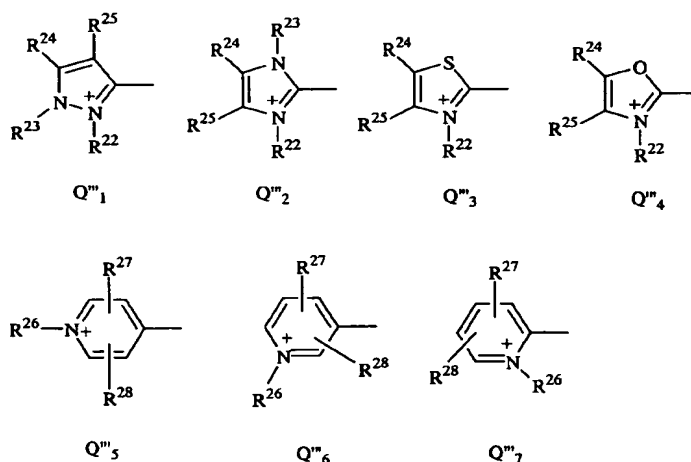
【0023】

【化18】

【0024】（式中、Q¹は、次のQ¹～Q⁷：

【0025】

【化19】

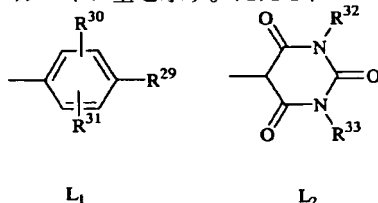


【0026】（式中、R²²は炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基又はメチルフェニル基を示し、R²³は炭素数1～4のアルキル基又はフ

エニル基を示し、R²⁴は水素原子、炭素数1～4のアルキル基若しくはフェニル基を、R²⁵は炭素数1～4のアルキル基若しくはフェニル基を示し、又はR²⁴とR²⁵が

13

共同して隣接する炭素原子と共に、置換基として炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基若しくはニトロ基を有してもよいベンゼン環を形成し、R²⁶は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はO[・]を示し、R²⁷及びR²⁸は、独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。ただし、



【0028】(式中、R²⁹は水素原子、ヒドロキシ基若しくは基NR³⁶R³⁷(R³⁶及びR³⁷は、独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシエチル基又はフェニル基を示す)を、R³⁰は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、基NR³⁸R³⁹(R³⁸及びR³⁹は、独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシエチル基又はフェニル基を示す)若しくはアセトアミノ基を、R³¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基若しくは炭素数1～4のアルコキシ基を示し、又はR³⁰とR³¹が共同して隣接する炭素原子と共に、若しくはR³⁰とR³¹が共同して隣接する炭素原子と共に、異項原子として窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含んでもよい5～6員環を形成し、R³²及びR³³は、独立に水素原子、フェニル基又は炭素数1～4のアルキル基を示し、R³⁴及びR³⁵は、独立に水素原子、アミノ基、フェニル基又は炭素数1～4のアルキル基を示す。)から選ばれる基を示し、X[・]は、アニオンを示し、nは、R²⁶がO[・]である場合は0を、それ以外の場合は1を示す。ただし、R²⁹がNR³⁶R³⁷であるときは、Q^{'''2}のR²²～R²⁵の少なくとも1つはアルキル基以外であり、Q^{'''5}及びQ^{'''7}のR²⁷及びR²⁸が同時に水素原子とはならない。]

【0029】

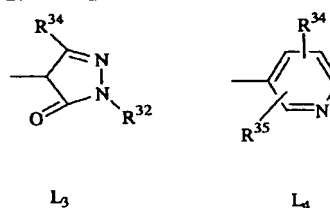
【発明の実施の形態】(A)成分の香料化合物は、ClogP値が1.5を超えるものであり、特に3以上であるものが好ましい。このような香料化合物と(B)成分のシリコン化合物、及び(C)成分のカチオン性直接染料とを併用することにより、毛髪に残る香気を顕著に向上することができる。ここで香料化合物とは、香気を有する化合物であって、製品に香気を付与するために使用される調合香料組成物中に配合される化合物をいう。また、ClogP値とは、化合物の1-オクタノール中及び水中における化合物の平衡濃度間の比率を示す1-オクタノール/水分分配係数Pの常用対数値をいう。このClogP値は、化合物の化学構造に基づくフラグメントアプローチ(A. Leo, Comprehensive Medical Chemistry, Vol.4; C. Hansch, P.

14

Q^{'''1}、Q^{'''5}、Q^{'''6}及びQ^{'''7}では、R²⁴は、水素原子以外を示し、Q^{'''3}では、R²²がアルキル基を示すとき、R²⁴は、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を示す。)から選ばれる基を示し、Lは、次のL₁～L₄

【0027】

【化20】



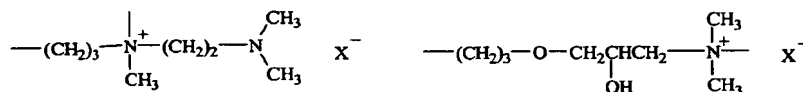
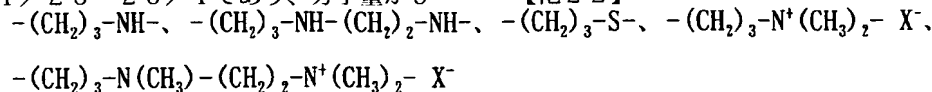
G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramden, Eds., p.295, Pergamon Press, 1990)によって決定され、デイトライト・ケミカル・インフォメーション・システム社から入手し得る"CLOGP"プログラムで計算された値で定義される。

【0030】ClogP値が1.5を超える香料化合物としては、3,7-ジメチルオクタノール-3-オール(1.530)、p-メトキシフェニルブタノン(1.658)、ベンジルアセトン(1.739)、3-エトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(1.804)、酢酸ベンジル(1.960)、1,8-p-メンタジエン-6-オン(2.013)、酢酸2-フェニルエチル(2.129)、1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン(2.177)、1-オクテン-3-オール(2.235)、γ-オクタラクトン(2.243)、酢酸1-フェニルエチル(2.269)、2-メトキシ-4-アリルフェノール(2.397)、3-オキソ-2-ペンチルシクロペンチル酢酸メチル(2.419)、ケイ皮酸メチル(2.465)、2-ペンチルオキシグリコール酸アリル(2.507)、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン-3-オール(2.549)、2-メトキシ-4-(1-プロペニル)フェノール(2.577)、3,7-ジメチル-4,6-オクタジエン-3-オール(2.609)、p-メンタン-8-オール(2.629)、3-メチル-2-(2-cis-ペンテン-1-イル)-2-シクロペンテン-1-オン(2.642)、1,8-シネオール(2.755)、2-アセトナフトン(2.755)、3,7-ジメチル-cis-2,6-オクタジエン-1-オール(2.769)、3,7-ジメチル-trans-2,6-オクタジエン-1-オール(2.769)、N-メチルアンスラニル酸メチル(2.791)、4-メチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)テトラヒドロピラン(2.896)、2,6-ジメチル-2-ヘプタノール(2.988)、ノナノール(2.995)、2,6-ジメチル-7-オクテン-2-オール(3.033)、オクチンカルボン酸メチル(3.097)、エストラゴール(3.134)、3-メチル-5-フェニル-1-ペンタノール(3.169)、β-ナフチルメチルエーテル(3.235)、2-ブチル-4,4,6-トリメチル-1,3-ジオキサン(3.244)、3,7-ジメチル-6-オクテン-1-オール(3.253)、アネオール(3.314)、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-2-イルカルボン酸エチル(3.370)、2-メチル-5-イソプロピルフェノール(3.401)、

40

【0037】〔式中、R⁴¹は、水素原子、炭素数1～2のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表わし、nは、2又は3を表わす。〕

【0038】ポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性シリコンとしては、該ポリ(N-アシルアルキレンイミン)のセグメントとオルガノポリシロキサン(セグメント)の重量比が1/20~20/1であり、分子量が5



【0040】(式中、X⁻は、四級アンモニウム塩の対イオンを表す。)が、好ましいものとして挙げられる。

また、式(5)の繰り返し単位の末端基は、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントを得る際に使用する重合開始剤の残基であり、メチル基、エチル基等のアルキル基が挙げられる。

これらのポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性シリコンは、既知の化合物であり、例えば、特開平2-276824号公報、特開平4-85334号公報等に記載されている。

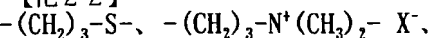
【0041】(B)成分のシリコン化合物は、"International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook Eighth Edition"の1707~1709ページに記載されているものから選択することができる。具体例としては、ジメチコン、フェニルメチコン、フェニルトリメチコン、アモジメチコン、ジメチコン コポリオール、アモジメチコン/ジメチコン コポリオール、ジメチコン コポリオール ブチルエーテル、ポリシリコン、シリコンクオターニウム等が挙げられる。

【0042】(B)成分のシリコン化合物は2種以上を併用してもよく、その含有量は染毛剤組成物中の0.01~10%、更に0.1~5%、特に0.5~3%が好ましい。

00~5000000であることが好ましい。異項原子を含む2価の基としては、

【0039】

【化22】



【0043】(C)成分のカチオン性直接染料(1)~(4)

は、いずれも既知の化合物であり、カチオン性直接染料(1)~(3)は、国際公開第95/01772号、同第95/15144号パンフレット、欧州特許公開公報第714954号等に、カチオン性直接染料(4)は、米国特許第3869454号、同第3955918号、同第4025301号明細書等に記載されている。

【0044】一般式(1)~(4)中の各置換基において、炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられ、炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

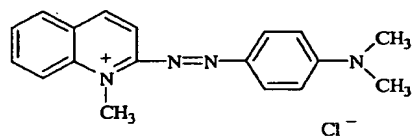
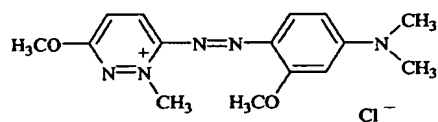
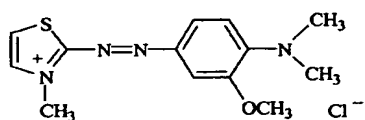
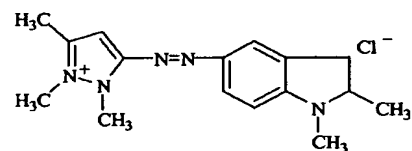
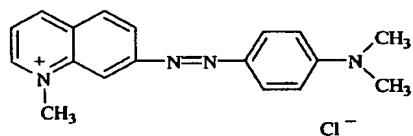
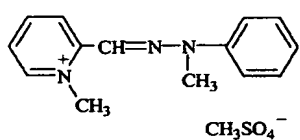
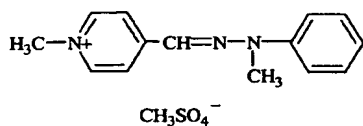
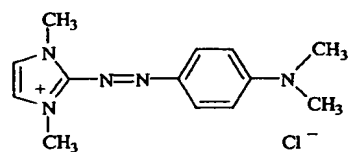
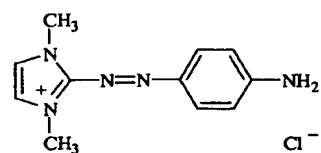
【0045】一般式(1)~(4)において、X⁻で表されるアニオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、トリクロロ亜鉛酸イオン、テトラクロロ亜鉛酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、硫酸メチルイオン、リン酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン等が挙げられる。

【0046】以下に、カチオン性直接染料(1)~(4)の具体例を示す。

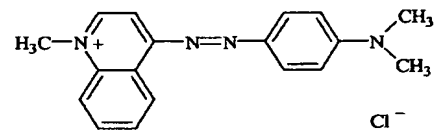
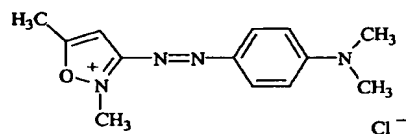
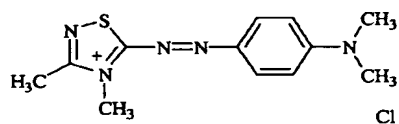
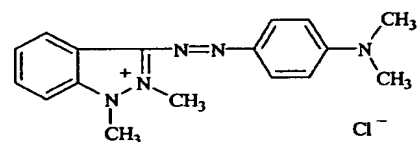
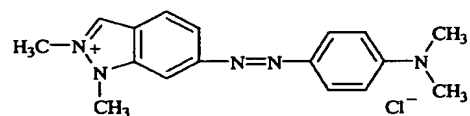
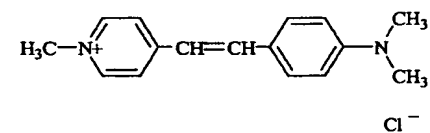
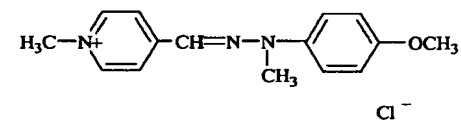
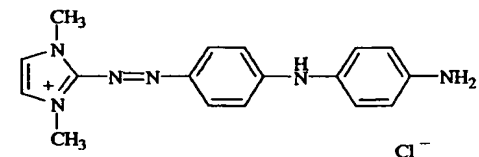
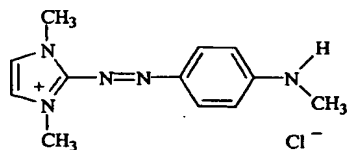
【0047】

【化23】

19

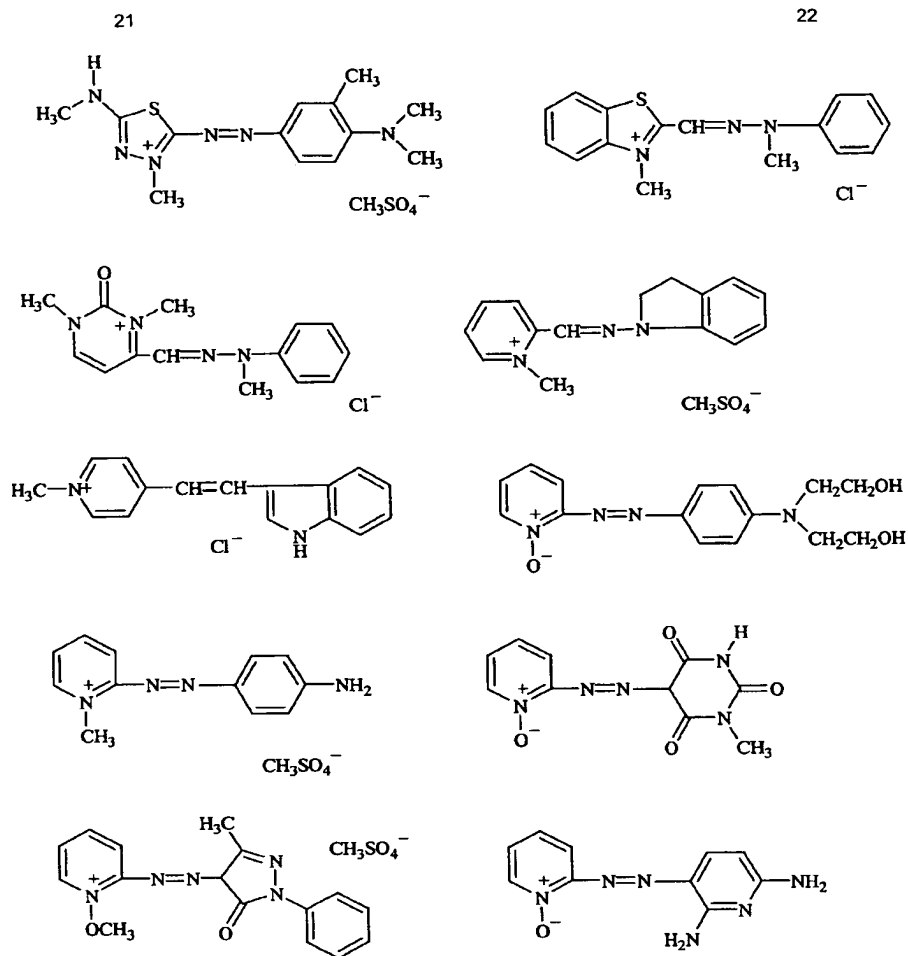


20



【0048】

【化24】



【0049】(C)成分のカチオン性直接染料(1)～(4)は2種以上を併用してもよく、その含有量は染毛剤組成中に0.001～10%、特に0.005～5%が好ましい。またその他の直接染料を併せて使用することもできる。

【0050】本発明の染毛剤組成物には、媒体として、水又は有機溶媒が使用される。有機溶媒としては、エタノール、2-プロパノール等の低級アルカノール類、ベンジルアルコール、2-ベンジルオキシエタノール等の芳香族アルコール類、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール等のポリオール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類が挙げられる。特にベンジルアルコール、2-ベンジルオキシエタノール等の芳香族アルコールを、染毛剤組成物中に2～30%含有させると、染毛性や残香性に効果的で好ましい。

【0051】本発明の染毛剤組成物のpHは、2～11、特に5～10が好ましい。pH調整剤としては、塩酸、リン酸等の無機酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸等の有機酸、モノエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール等の有機アミン、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム等の重炭酸塩、塩化アンモニウム等の塩酸塩、リン酸

二水素一カリウム、リン酸一水素二ナトリウム等のリン酸塩、水酸化ナトリウム等の水酸化物、アンモニア水等が挙げられる。

【0052】本発明の染毛剤組成物は、使用時に酸化剤と混合して用いることができる。この場合、毛髪の色を同時に行うことができるため、より鮮やかな染毛が可能となる。酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過ホウ素酸ナトリウム等の過ホウ素酸塩、過炭酸ナトリウム等の過炭酸塩、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸塩等が挙げられるが、特に過酸化水素が好ましい。また、このように使用時に酸化剤と混合して用いる場合には、酸化染料を併せて用いることが可能となる。酸化染料を用いるときには、ラッカーゼ、コリンオキシダーゼ、ウリカーゼ等の酸化酵素を用いて酸化を行ってもよい。

【0053】酸化染料の具体例を以下に示す。プレカーサーとしては、パラフェニレンジアミン、トルエン-2,5-ジアミン、2-クロロパラフェニレンジアミン、N-メトキシエチルパラフェニレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)パラフェニレンジアミン、2-(2-ヒドロキシエチル)パラフェニレンジアミン、2,6-ジメチルパラフェニレンジアミン、

アミン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、1, 3-ビス(N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(4-アミノフェニル)アミノ)-2-プロパノール、PEG-3, 2, 2'-パラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール、パラメチルアミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-アミノメチル-4-アミノフェノール、2-(2-ヒドロキシエチルアミノメチル)-4-アミノフェノール、オルトアミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、2-アミノ-5-アセタミドフェノール、3, 4-ジアミノ安息香酸、5-アミノサリチル酸、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2, 5, 6-トリアミノ-4-ヒドロキシピリミジン、4, 5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、及びこれらの塩が挙げられる。カプラーとしては、メタフェニレンジアミン、2, 4-ジアミノフェノキシエタノール、2-アミノ-4-(2-ヒドロキシエチルアミノ)アニソール、2, 4-ジアミノ-5-メチルフェネトール、2, 4-ジアミノ-5-(2-ヒドロキシエトキシ)トルエン、2, 4-ジメトキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)トルエン、2, 4-ジアミノ-5-フルオロトルエン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、メタアミノフェノール、2-メチル-5-アミノフェノール、2-メチル-5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェノール、2, 4-ジクロロ-3-アミノフェノール、2-クロロ-3-アミノ-6-メチルフェノール、2-メチル-4-クロロ-5-アミノフェノール、N-シクロペンチル-メタアミノフェノール、2-メチル-4-メトキシ-5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェノール、2-メチル-4-フルオロ-5-アミノフェノール、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、1-ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、3, 4-メチレンジオキシフェノール、2-プロモ-4, 5-メチレンジオキシフェノール、3, 4-メチレンジオキシアニリン、1-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3, 4-メチレンジオキシベンゼン、2, 6-ジヒドロキシ-3, 4-ジメチルピリジン、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジアミノピリジン、2, 3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-メチルアミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、及びこれらの塩が挙げられる。

【0054】本発明の染毛剤組成物には、カチオン性ポリマーを含有することにより、染毛効果及び染毛後の髪

のコンディショニング効果を向上することができる。カチオン性ポリマーとしては、カチオン化セルロース誘導体、カチオン化グアーガム誘導体、カチオン化ポリサッカライド、ジアリルジアルキル四級アンモニウム塩誘導体、カチオン化ポリビニルピリドン誘導体等が挙げられ、中でもジアリルジアルキル四級アンモニウム塩誘導体が好ましい。これらのカチオン性ポリマーは2種以上を併用してもよく、その含有量は染毛剤組成物中の0.1~3%、特に0.3~1%が十分な効果を得る上で好ましい。

【0055】本発明の染色剤組成物は、増粘剤を用いて毛髪に塗布しやすい粘度、例えば500~100000mPa・sとすることもできる。増粘剤としては、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、アラビアガム、カラギーナン、カラヤガム、トラガカントガム、キャロブガム、クインスード(マルメロ)、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピリドン、ポリアクリル酸アミド、ローカストビーンガム、グアーガム、ヒドロキシプロピルグアーガム、タマリントガム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸セルロース、キサンタンガム、ヒドロキシプロピルキサンタンガム、ジェランガム、ウェランガム、ベントナイト等が挙げられる。

【0056】本発明の染毛剤組成物の形態としては、例えば、粉末状、透明液状、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、エアゾール、エアゾールフォーム状等の毛髪を染色するのに適した剤形とすることができる。

【0057】本発明の染毛剤組成物を用いた毛髪の染色は、当該組成物を毛髪に塗布し、所望の色調が毛髪上に発現するに十分な時間(1~60分、特に5~40分)放置し、次いで毛髪をすすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し再度すすいだ後、その毛髪を乾燥させる方法である。また、本発明の染毛剤組成物を毛髪に塗布するのみで、すすぎを要しない方法もある。

【0058】

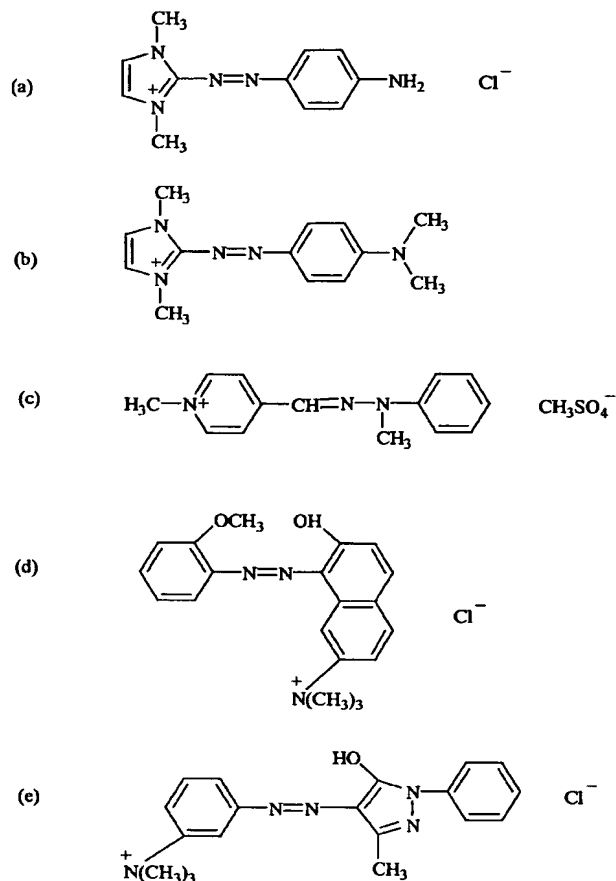
【実施例】各実施例で用いた(C)成分のカチオン性直接染料は、以下のとおりである。

【0059】

【化25】

25

26



【0060】実施例1

表1に示す染毛剤を調製し、その染毛力及び残香性を評価した。

(評価方法) アメリカ人のブロンドの毛髪で長さ15cm、重さ20gの毛束を6個作り、それぞれに本発明品1～3、比較品1～3のいずれかの染毛剤15gを充分ゆきわたるように塗布した。これらを30℃の恒温槽中で20分間放置した後、毛束を36℃の温水で充分に濯ぎ、乾燥させた。20名のパネラーにより、これらの毛束を観察して下記基準に従い染毛力と残香性の評価を行い、表1にその合計点を示した。

【0061】(評価基準)

i) 染毛力(色味は本発明品・比較品共に、1～3は赤色、4～5は黄色)

強く色味が感じられる : 3点

やや強く色味が感じられる : 2点

少し色味が感じられる : 1点

ほとんど色味が感じられない : 0点

【0062】

ii) 残香性

処理直後(乾燥直後)から残香が強く認められる : 2点

処理直後(乾燥直後)から残香が認められる : 1点

処理直後(乾燥直後)から残香がほとんど認められない : 0点

【0063】

【表1】

(%)	本発明品			比較品		
	1	2	3	1	2	3
Basic Red 51 (本発明カチオン性直接染料(b))	0.1	0.1	0.1	—	—	—
Basic Red 76 (比較カチオン性直接染料(d))	—	—	—	0.1	0.1	0.1
ポリエーテル変性シリコーンKF6005 (信越化学)*	1	1	1	1	1	1
2,2,5-トリメチル-5-ペンチルシクロペンタノン (CllogP=4.498)	0.1	—	—	0.1	—	—
エストラゾール(CllogP=3.134)	—	0.1	—	—	0.1	—
2-ペンチルオキシグリコール酸アリル(CllogP=2.507)	—	—	0.1	—	—	0.1
エタノール	20	20	20	20	20	20
ヒドロキシプロピルグアム	1	1	1	1	1	1
0.1M Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ 緩衝液	pH7に調整	pH7に調整	pH7に調整	pH7に調整	pH7に調整	pH7に調整
水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
評価	60	60	60	20	20	20
残香性	37	37	34	8	7	6

*:ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体

【0064】本発明の染毛剤組成物はいずれも染毛力、残香性に優れていた。

【0065】実施例2

表2に示す染毛剤の1剤及び2剤を重量比1：1の混合

物15gを使用して実施例1と同様に、染毛力及び残香性の評価を行った結果をあわせて表2に示す。

【0066】

【表2】

	(%)	本発明品		比較品	
		4	5	4	5
[1剤]					
Basic Yellow 87 (本発明カチオン性直接染料(c))		0.1	0.1	—	0.1
Basic Yellow 57 (比較カチオン性直接染料(e))		—	—	0.1	—
アモジメチコーンSM8702C(40%液) (東レ・ダウコーニング)		2	2	2	—
3 α , 6, 6, 9 α -テトラメチルデカヒドロナフト[2,1-b]フラン(Col _g P=5.266)		0.1	—	0.1	—
2, 6-ジニトロ-3, 5-ジメチル-4-1-ブチルベンゼン(Col _g P=3.782)		—	0.1	—	0.1
エタノール		5	5	5	5
プロピレングリコール		15	15	15	15
28%アンモニア水		3	3	3	3
モノエタノールアミン		3	3	3	3
塩化アンモニウム水		pH10に調整	pH10に調整	pH10に調整	pH10に調整
水		バランス	バランス	バランス	バランス
[2剤]	(%)				
35%過酸化水素水			17.1		
リン酸			pH3.5に調整		
水			バランス		
評価					
染毛力		60	60	20	20
残香性		35	33	11	10

【0067】本発明の染毛剤はいずれも、染毛力及び残香性に優れている。

Basic Red 51

Basic Yellow 87

アネトール(C_{log}P=3.314)

【0068】実施例3
次の染毛剤を製造した。

0.01%

0.04

0.1

31

32

フェニルエチルアルコール (C logP=1.183)	0.1
シリコン化合物 a (特開平2-276824号公報 実施例1) (ポリジメチルシロキサン両末端にポリ (N-アセチルエチレンイミン)鎖の付いたブロック共重合体)	1
エタノール	15
プロピレングリコール	5
ヒドロキシプロピルグアーガム	1
ガフクアット734 (アイエスビー・ジャパン) (ビニルピロリドン・N,N-ジメチルアミノエチルメタクリル 酸共重合体ジエチル硫酸液)	1
モノエタノールアミン	0.1
リン酸	pH9に調整
水	バランス

【0069】シャンプーした直後の半乾きの明るい茶色の毛髪にこの染毛剤を塗布し、5分間室温(25℃)に放置した後、温水ですすぎ、毛髪を乾燥した。毛髪は、はっきりとしたオレンジ色に着色し、アネトールの香り

が残香として強く感じられた。また染毛した毛髪は光沢が良くなめらかな感触であった。

【0070】実施例4
次の染毛剤を製造した。

Basic Orange 31 (本発明カチオン性直接染料(a))	0.25%
酢酸p-t-ブチルシクロヘキシル (C logP=4.059)	0.1
フェニルエチルアルコール (C logP=1.183)	0.1
シリコン化合物 a (実施例3と同一物)	1
エタノール	15
プロピレングリコール	5
ヒドロキシプロピルグアーガム	1
カチナールLC100 (東邦化学) (塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ) プロピル]ヒドロキシエチルセルロース)	1
モノエタノールアミン	0.1
リン酸	pH9に調整
水	バランス

【0071】この染毛剤を明るい茶色の毛髪に塗布し、15分間室温で放置した後、温水ですすぎ、次いでシャンプー、リンス処理をした後、毛髪を乾燥した。毛髪には、強くオレンジ色が着色し、酢酸p-t-ブチルシ

クロヘキシルの香りが残香として強く感じられた。

【0072】実施例5
次の2剤式染毛剤を製造した。

第1剤	
Basic Red 51	0.2%
2-ブチル4,4,6-トリメチル-1,3-ジオキサン (C logP=3.244)	0.2
塩化セチルトリメチルアンモニウム	1
28%アンモニウム水	5
モノエタノールアミン	2
プロピレングリコール	8
ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル	24
ポリオキシエチレン(2)イソステアリルエーテル	20
マーコート280 (35%水溶液)	8
アモジメチコーン SM8702C (40%液) (東レダコウコーニングシリコーン) (アミノエチル プロピルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体エ マルション)	0.5
ポリエーテル変性シリコーンKF6005	0.2

エデト酸四ナトリウム

0.1

塩化アンモニウム

pH1.0に調整

水

バランス

第2剤

3.5%過酸化水素水

17.1%

メチルパラベン

0.1

リン酸

pH3.5に調整

水

バランス

【0073】第1剤と第2剤を重量比1:1で混合したものを明るい茶色の毛髪に塗布し、15分間室温で放置後、温水ですすいだ。更に、シャンプー、リンス処理後、毛髪を乾燥した。毛髪には、強く赤色が着色し、2

ーブチル4, 4, 6-トリメチルー1, 3-ジオキサン10の香りが残香として強く感じられた。

【0074】実施例6

次の2剤式染毛剤を製造した。

第1剤

パラアミノフェノール

0.45%

パラアミノオルトクレゾール

0.5

Basic Yellow 87

0.2

3, 7-ジメチルー6-オクテン-1-オール (ClogP=3.253)

0.1

2-メトキシ-4-アリルフェノール (ClogP=2.397)

0.15

塩化ドデシルジメチルエチルアンモニウム

1

2.8%アンモニア水

5

モノエタノールアミン

2

プロピレングリコール

8

ポリオキシエチレン(20)イソステアリルエーテル

24

ポリオキシエチレン(2)イソステアリルエーテル

20

マーコート280 (35%水溶液)

8

アモジメチコーン SM8702C (40%液)

0.5

亜硫酸ナトリウム

0.05

アスコルビン酸

0.5

エデト酸四ナトリウム

0.1

塩化アンモニウム

pH1.0に調整

水

バランス

第2剤

3.5%過酸化水素水

17.1%

メチルパラベン

0.1

リン酸

pH3.5に調整

水

バランス

【0075】第1剤と第2剤を重量比1:1で混合したものを明るい茶色の毛髪に塗布し、30分間室温で放置後、温水ですすいだ。更に、シャンプー、リンス処理後、毛髪を乾燥した。毛髪には、強く黄橙色が着色し、3, 7-ジメチルー6-オクテン-1-オールと2-メ

トキシ-4-アリルフェノールの香りが残香として強く感じられた。

【0076】実施例7

次の2剤式染毛剤を製造した。

第1剤

トルエン-2, 5-ジアミン

0.25%

パラアミノフェノール

0.16

パラアミノオルトクレゾール

0.45

Basic Yellow 87

0.2

p-メンター1, 8-ジエン (ClogP=4.352)

0.2

2.8%アンモニア水

5

モノエタノールアミン

2

セタノール

8.5

35

36

ポリオキシエチレン (40) セチルエーテル
 ポリオキシエチレン (2) セチルエーテル
 シリコーン化合物 a (実施例 3 と同一物)
 流動パラフィン
 亜硫酸ナトリウム
 アスコルビン酸
 エデト酸四ナトリウム
 香料
 塩化アンモニウム
 水
 第 2 剤
 3.5% 過酸化水素水
 メチルパラベン
 リン酸
 水

3
 3.5
 1
 0.5
 0.05
 0.5
 0.1
 適量
 pH 10 に調整
 バランス
 17.1%
 0.1
 pH 3.5 に調整
 バランス

【0077】第 1 剤と第 2 剤を重量比 1 : 1 で混合した
 ものを明るい茶色の毛髪に塗布し、10 分間室温で放置
 後、温水ですすいだ。更に、シャンプー、リンス処理
 後、毛髪を乾燥した。毛髪には、強く赤橙色が着色し、
 p-メンター-1, 8-ジエンの香りが残香として強く感 20
 じられた。

【0078】
 【発明の効果】本発明の染毛剤組成物は、毛髪を強く均
 一に染色でき、しかも光、汗、洗浄等に対する耐性のあ
 る高い染毛性能を有し、更に毛髪に光沢となめらかな感
 触を付与し、かつ、広範囲の香調から選択し得る好まし
 い香りを毛髪に付与でき、その香りが長時間持続する。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4C083 AB012 AB082 AB172 AB282
 AB352 AB412 AC012 AC022
 AC072 AC102 AC122 AC182
 AC212 AC342 AC352 AC472
 AC482 AC532 AC542 AC552
 AC692 AC732 AC842 AC851
 AC852 AC861 AC862 AD072
 AD132 AD151 AD162 AD282
 AD352 AD532 AD642 BB24
 BB41 CC36 EE06 EE07 EE26

THIS PAGE BLANK (USPTO)